

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-229329

(43)Date of publication of application : 15.08.2003

(51)Int.Cl.

H01G 9/02

(21)Application number : 2002-026378

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 04.02.2002

(72)Inventor : OYA NOBUO
ASANO YUKIHIKO
YAO SHIGERU**(54) ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR AND SEPARATOR FOR THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for an electric double-layer capacitor and the electric double-layer capacitor having proper durability to a high-temperature atmosphere and fewer troubles in a handling process.

SOLUTION: The electric double-layer capacitor uses a separator made of a polyimide porous film having a nonlinear fine hole and an electrolyte solution and a pair of polarization electrodes as components. The separator for the electric double-layer capacitor has a polyimide porous film as a component. In the polyimide porous film, an average void diameter ranges from 0.01 to 10 μm , a void rate is 20 to 80%, a Gurley value is 50 to 1,000 second/100 ml, a film thickness ranges from 5 to 300 μm , and the nonlinear fine hole is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-229329

(P2003-229329A)

(43)公開日 平成15年8月15日(2003.8.15)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 G 9/02

識別記号

F I

H 0 1 G 9/00

テマコード*(参考)

3 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願2002-26378(P2002-26378)

(22)出願日 平成14年2月4日(2002.2.4)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72)発明者 大矢 修生

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 浅野 之彦

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 八尾 滋

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(54)【発明の名称】 電気二重層キャパシターおよび該キャパシター用セパレータ

(57)【要約】

【課題】高温雰囲気への耐久性および取り扱い工程でのトラブルなどの問題が少ない電気二重層キャパシター用セパレータおよび電気二重層キャパシターを提供する。

【解決手段】非直線性微細孔を有するポリイミド多孔質膜および電解質溶液からなるセパレータと一対の分極電極とを構成要素とする電気二重層キャパシター、及び平均孔径0.01~10 μ m、空孔率20~80%、ガーレー値50~1000秒/100ml、フィルム厚さが5~300 μ mで、非直線性微細孔を有するポリイミド多孔質膜を構成要素として持つ電気二重層キャパシター用セパレータ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜からなるセパレータ、電解質溶液および一対の分極電極を構成要素とする電気二重層キャパシター。

【請求項2】電解質溶液が、非水電解液である請求項1に記載の電気二重層キャパシター。

【請求項3】非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜が、平均空孔径0.01~10 μ m、空孔率20~80%、ガーレー値30~1000秒/100ml、フィルム厚さが5~300 μ mである請求項1に記載の電気二重層キャパシター。

【請求項4】請求項1~3のいずれかに記載の電気二重層キャパシターに使用される非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜からなるセパレータ。

【請求項5】平均空孔径0.01~10 μ m、空孔率20~80%、ガーレー値50~1000秒/100ml、フィルム厚さ5~300 μ mで非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜からなる電気二重層キャパシター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は電気二重層キャパシターおよび該キャパシター用セパレータに関するものであり、特に耐熱性、機械的強度および耐久性をするポリイミド多孔質膜からなるセパレータによって、高温雰囲気での耐久性を有し、取り扱い工程でのトラブルがなく、充放電サイクル耐久性が良好である電気二重層キャパシターおよび該キャパシター用セパレータに関するものである。

【0002】この明細書において、非直線性微細連続孔とは、任意の表面から細孔が通路状に他の表面まで連続している、いわゆる開放孔をいい、細孔が屈曲しながらある面から反対面に通じているもの（貫通孔）をいう。特に、非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜として、膜の内部においてポリイミド相と空間相とが網目構造を有して微細な連続孔を形成しており、膜の両表面で多孔質構造を有するものが好適である。また、この明細書において、ガーレー値とは、透気抵抗度を示し、秒/100mlで表示され、JIS-P8117で測定されるものである。

【0003】

【従来の技術】電気二重層キャパシターとは、一対の分極電極と電解液界面に生じる電気二重層を利用したファラッドオーダの大きな静電容量を持つキャパシターのことである。充放電は電解質イオンの電極表面への物理吸脱着現象であるため、化学反応を利用する二次電池に比べると、エネルギー密度は小さいが充放電による劣化が極めて小さい。電気二重層キャパシターにおけるセパレータの役割は、第一に電極同士の物理的接触による短絡防止、第二に電解液中のイオンの移動を妨げないことで

ある。また、電気二重層キャパシター用セパレータとしては、十分なイオン伝導性に必要な電解液量を保持すると共に、ショートを防止するようなシート材としての強度も求められている。

【0004】また、従来用いられている分極電極の基材としては、特に制限はなく、例えば、おがくず、ヤシガラ、ピッチなどを賦活処理して得られる粉末状活性炭を、適当なバインダーと一緒にプレス成形又は圧延ロールして分極電極としたものと、フェノール系、レーヨン系、アクリル系、ピッチ系などの繊維を耐炭化および炭化賦活処理して活性炭又は活性炭索繊維とし、これをフェルト状、繊維状、または紙状などの分極電極としたものが挙げられる。

【0005】非水電解液を用いた電気二重層キャパシターは高温雰囲気下に暴されると、非水電解液が気化し、その内圧が上昇し、キャパシターの形状が変形し、その特性が大きく変化する。また、電解液中のイオン移動の易動度は液抵抗の形で現れ、この値の増加はキャパシターの滑らかな充放電ができにくくなる傾向を示す。このため、液抵抗を減少させることが提案され、これはセパレータの単位面積中の孔の数を多くしたり、セパレータを薄くすることにより達成できる。

【0006】また、電気二重層キャパシターにおいて、活性炭や炭素粉末を使用するカーボン電極の場合、剥がれなどから生じる炭素微粉末が反対の電極へ移動するという現象があり、このカーボン電極の剥がれにより生じた微粒子がリーク電流を大きくしたり、短絡を起こしやすくする。この炭素微粉末の電極間移動は自己放電となり、キャパシターの基本性能に関係する。このため、シート材としては、剥がれた炭素微粉末の移動を防止できるものが望ましい。

【0007】また、電気二重層キャパシターの電解液としては、塩を多く溶かせるように極性の非常に強い有機溶媒が用いられており、セパレータを変性したり、セパレータを溶解したりしないことが必要であり、さらにセパレータを含む電解質が機械的ストレスにも強いことも要求される。

【0008】このため、特開2000-36433号公報に記載された、分極電極間に非水電解質とポリマーの繊維またはバルブ状を主体とする繊維質シート状物をセパレータ材とするポリマーゲル型非水電解質層を備えた電気二重層キャパシターが提案された。また、特開2001-210554号公報に記載された、アクリル系短繊維を主成分とする不織布に塩化ビニリデン系樹脂バインダーで粘着した電気二重層キャパシター用セパレータが提案された。

【0009】さらに、特開2001-68380号公報に記載された、水溶液系の電解液とスルホン化ポリオレフィン系繊維を主成分とする不織布または織布からなるセパレータとを用いた電気二重層キャパシター用セパレ

ータが提案された。しかし、いずれの電気二重層キャパシター用セパレータもセパレータを構成するシート材の耐熱性、機械的強度および耐久性が不十分であり、高温雰囲気での耐久性および取り扱い工程でのトラブルに問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、高温雰囲気への耐久性および取り扱い工程でのトラブルなどの問題が少ない電気二重層キャパシター用セパレータおよび電気二重層キャパシターを提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】この発明は、非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜からなるセパレータ、電解質溶液および一對の分極電極を構成要素とする電気二重層キャパシターに関する。また、この発明は、上記に記載の電気二重層キャパシターに使用される非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜からなるセパレータに関する。さらに、この発明は、平均空孔径0.01~10 μ m、空孔率20~80%、ガーレー値30~1000秒/100ml、フィルム厚さ5~300 μ mで非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜からなる電気二重層キャパシターに関する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

1) 電解質溶液が、非水電解液である上記の電気二重層キャパシター。

2) 非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜が、平均空孔径0.01~10 μ m、空孔率20~80%、ガーレー値30~1000秒/100ml、フィルム厚さが5~300 μ mである上記の電気二重層キャパシター。

【0013】この発明の電気二重層キャパシターにおいては、非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜からなるセパレータを使用することが必要であり、直線的な貫通孔を設けたポリイミド多孔質膜では、剥がれた炭素微粉末の移動を防止できずセパレータの耐久性が乏しくなる。

【0014】前記の非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜は、好適にはガラス転移温度が250℃以上である（または250℃以下の温度ではガラス転移温度を示さない）ポリイミドを与える極限粘度数値が2.2以上のポリイミドまたは該ポリイミドを与えるポリイミド前駆体の有機溶媒溶液を溶媒置換誘起の粘弾性相分離によりポリマー成分を析出し、多孔質化することによって得ることができる。前記のポリイミドまたはポリイミド前駆体の有機溶媒溶液は、ポリイミドまたはポリイミド前駆体の濃度が12重量%以下でかつ溶液粘度が400ポイズ以上であることが好ましい。また、前記の溶媒置換誘起は、溶媒置換速度調整材を用いて凝固溶媒と

ポリイミドまたはポリイミド前駆体の有機溶媒溶液との直接接触を避けて行うことが好ましい。

【0015】前記の溶媒置換速度調整材としては、前記多層フィルムを凝固溶媒と接触させてポリイミド前駆体を析出させる際に、ポリイミド前駆体の溶媒及び凝固溶媒が適切な速度で透過する事が出来る程度の透過性を有するものが好ましい。溶媒置換速度調整材としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロースなどを材料とした不織布或いは多孔膜などが用いられ、特にポリオレフィン製の微多孔質膜を用いた際に、製造されたポリイミド多孔質フィルム表面の平滑性に優れるので好適である。

【0016】ポリイミド前駆体流延物は、溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒と接触させることでポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行う。ポリイミド前駆体の凝固溶媒としては、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、水等のポリイミド前駆体の非溶媒またはこれら非溶媒99.9~40重量%と前記ポリイミド前駆体の溶媒0.1~60重量%との混合溶媒を用いることができる。非溶媒および溶媒の組合わせには特に制限はないが、凝固溶媒に非溶媒と溶媒からなる混合溶媒を用いた場合に析出したポリイミド前駆体の多孔質構造が均一となるので好適である。特に、凝固溶媒として、ポリイミド前駆体の溶媒0.1~50重量%と非溶媒99.9~50重量%とからなる混合溶媒を用いることが好ましい。

【0017】多孔質化されたポリイミド前駆体フィルムは、ついて熱イミド化処理或いは化学イミド化処理が施される。ポリイミド前駆体フィルムの熱イミド化は、溶媒置換速度調整材を取除いたポリイミド前駆体多孔質フィルムをピン、チャック或いはピンチロール等を用いて熱収縮が生じないように固定し、大気中にて280~500℃で5~60分間行われる。

【0018】このようにして製造される非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜は、前記製造条件の選択によっても多少異なるが、平均空孔径0.01~10 μ m（好適には0.01~2 μ m）、空孔率20~80%（好適には25~65%）、ガーレー値30~1000秒/100ml（好適には30~300秒/100ml）、厚さが5~300 μ m（好適には10~150 μ m）であり、電気二重層キャパシター用セパレータとして好適である。

【0019】この発明に用いる電解液としては、水溶液系電解液および非水電解液（有機溶媒系電解液）のいずれでもよいが、非水電解液が好適である。具体例としては、非プロトン性極性溶媒で誘電率が高いもの、あるいは粘度が低いもの、電気化学的に安定で且つ下記に示される電解質塩を良く溶解する有機溶媒やその混合物が選ばれる。これらの具体例としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ジメ

チルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート（EMC）等のカーボネート類、γ-ブチロラクトン（BL）等のラクトン類、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAC）等のアミド系溶剤、スルホラン、アセトニトリル、ジメチルスルフォキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等が挙げられる。

【0020】また電解質塩の具体例としては、4級化アルキルアンモニウム塩が非水溶媒中での電解質として好ましく、具体例としては $(R_4N)^+(M)^-$ の構造のものが用いられる。Rで示されるアルキル基としてはメチル、エチル、ブチル基等が例示され、アニオン成分であるMとして、テトラフルオロボロ素（ BF_4 ）、パークロレート（ ClO_4 ）基等が例示される。

【0021】また、分極電極としては、おがくず、ヤシガラ、ピッチなどを賦活処理して得られる粉末状活性炭を適当なバインダーと一緒にプレス成形又は圧延ロールしたもの、あるいは、フェノール系、レーヨン系、アクリル系、ピッチ系などの繊維を耐炭化および炭化賦活処理して活性炭又は活性炭素繊維を基材として用いることができる。

【0022】この発明の電気二重層キャパシターは、好適には白金やグラファイト板などの集電体と分極電極とを導電性接着剤で接着して正極と負極とを作製し、セパレータとして高温（好適には100～300℃程度）で乾燥した非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜を挟んだ状態でポリフッ化エチレン樹脂製フレームなどの容器中に収納し、必要ならばネオプレンゴムなどのガスケットを設け、容器内に非水電解液を好ましくは減圧状態で注入し、この電解液をポリイミド多孔質膜に十分含浸することによって得ることができる。

【0023】この発明の電気二重層キャパシターおよび該キャパシター用セパレータは、ポリイミド多孔質膜が良好な耐熱性、優れた機械的強度および優れた電気特性を有しているため、高温での乾燥が可能であり高温雰囲気能耐えられ、取り扱い工程でのトラブルがなく、高電圧印加時の耐久性や充放電サイクル耐久性に優れたセパレータおよび電気二重層キャパシターが得られる。

【0024】

【実施例】以下、実施例によりこの発明を具体的に説明するが、この発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0025】ポリイミド多孔質膜（フィルム）の評価
ポリイミド多孔質フィルムのガーレー値、空孔率、平均

孔径の測定は以下に従って行った。

ガーレー値：JIS-P8117によって測定。

空孔率：所定の大きさに切取った多孔質フィルムの膜厚（接触式測定法による）及び重量を測定し、目付重量から空孔率を次の式によって求めた。次式のSは多孔質フィルムの面積、dは膜厚、wは測定した重量、Dはポリイミドの密度を意味し、ポリイミドの密度は1.34 g/cm³とした。

$$\text{空孔率} = S \times d \times D / w \times 100$$

【0026】平均孔径：多孔質フィルム表面の走査型電子顕微鏡写真より、50点以上の開孔部について孔面積を測定し、該孔面積の平均値から次式に従って孔形状が真円であるとした際の平均直径を計算より求めた。次式のSaは孔面積の平均値を意味する。

$$\text{平均孔径} = 2 \times (S_a / \pi)^{1/2}$$

【0027】実施例1

ポリイミド多孔質膜（厚さ30μm、ガーレー値が150秒/100ml、空孔率が53%、平均孔径が0.25μm）を200℃で乾燥し、このポリイミド多孔質膜に非水電解質溶液〔テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（TEAFB）/ジエチルカーボネート/プロピレンカーボネート=40/30/30〕を染み込ませ、電気伝導度を測定したところ、 3.5×10^3 S/cmであった。

【0028】前記のポリイミド多孔質膜を200℃で乾燥し、このポリイミド多孔質膜をセパレータとして、集電体（ニッケル網）と炭素粉末からなる分極電極とで挟み込み、フレームでサンドイッチ状に圧着し、空気を入れることなく注入口から前記の非水電解質溶液を注入し、完全に封入した。温度150℃で乾燥して、電気二重層キャパシターを得た。このキャパシターの容量を測定したところ、充電終止電圧を2V、放電終止電圧を1Vとして、電流1mAで充放電を行ったところ0.41 F/cm²であった。

【0029】

【発明の効果】この発明によれば、高温での乾燥が可能であり高温雰囲気能耐えられ、取り扱い工程でのトラブルがなく、高電圧印加時の耐久性や充放電サイクル耐久性に優れた電気二重層キャパシターが得られる。また、この発明によれば、良好な耐熱性、優れた機械的強度および優れた電気特性が達成され、高温雰囲気能耐えられ、取り扱い工程でのトラブルがなく、高電圧印加時の耐久性や充放電サイクル耐久性に優れた電気二重層キャパシターセパレータが得られる。